

福井大学  
工学部 研究報告  
第23巻 第2号  
昭和50年9月

## DTTC iodide 色素レーザの発振特性

津 田 博<sup>\*</sup>・北 島 巖<sup>\*</sup>・岩 沢 宏<sup>\*</sup>

### Stimulated Emission Characteristics of a DTTC iodide Dye Laser

Hiroshi TSUDA, Iwao KITAZIMA, Hiroshi IWASAWA

(Received Apr. 15, 1975)

Stimulated emission was observed in the dye solution of DTTC iodide in DMSO which was pumped by a Q-switched ruby laser. The emission wavelength is tunable over the range 8200Å to 8800Å by varying the concentration of dye solution, dye cell length and Q-value of the cavity. The emission spectra can also be narrowed to the 50Å linewidth by using the dispersion prism. Red wavelength-shift is observed in one shot of the laser. It is found that the wavelength-shift is attributed to the self-absorption loss, by observing the wavelength-shift even in the wavelength-selected and the mode-locked operations.

#### 1. 序 論

色素レーザは、1966年 Sorokin等<sup>1)</sup>によって始めてルビーレーザ光を励起光源として chloroaluminum phthalocyanine の ethanol 溶液で発振に成功した。その後、多くの研究者による活発な研究により、数多くの色素がレーザ活性媒質として見出され、現在400種近くの材料で 3300~11750Å の波長域においてレーザ発振が行なわれている。また、高周波発生、光混合等の非線形光学効果を用いた周波数変換により、tuning range は 1570~12700Å にまで広がっている。これらの色素のうちの幾つかは、レーザ光励起のほかフラッシュランプ励起<sup>2,3)</sup>によってもレーザ発振に成功しており、さらに最近では連続発振<sup>4)</sup>も可能になっている。

一般的色素レーザの特徴としては、(1)光学的均質性が高い。(2)レーザ効率が高い。(3)発振波長域が広

い。(4)発振波長が可変できる。(5)波長同調が可能である。などの特徴があげられ、現在色素レーザは近紫外—可視—近赤外の波長域において、tunable なコヒーレント光源を得るのに最も実用的で便利な装置であると考えられる。それゆえ色素レーザは各種分光学、物性研究、光化学等への応用が期待され、また実際に最近その方面での研究成果が数多く報じられるようになってきている<sup>5)</sup>。

著者らは、将来色素レーザを波長選択発振させることにより、GaAs の共鳴ラマン散乱を調べようとしている。そこで、GaAs のバンドギャップ ( $E_0 \approx 1.47$  eV; 約8400Å) 附近の波長域で発振し、かつ効率のよい色素溶液として、DTTC iodide (3,3'-diethylthiatricarbocyanineiodide) の DMSO (dimethyl sulfoxide) 溶液を用いて実験を行なった。励起光源としては、DTTC iodide の吸収スペクトル内の波長

\*電子工学科

で発振するルビーレーザー光を、回転鏡または可飽和色素によってQスイッチをかけることによって用いた。

ところで、色素レーザーの発振スペクトルは、一つのパルス内で時間的に波長シフトをすることが観測されている。ルビーレーザー光励起 DTTC iodide 色素レーザーにおいても、同様の波長シフトが Farmer 等<sup>6)</sup>や Bass等<sup>7)</sup>によって報告されている。このような波長シフトは、 $0.5\text{\AA}$  程度にまで狭帯域発振をさせた場合にも生ずる<sup>8,9)</sup>ことが知られており、色素レーザーを共鳴ラマン散乱などの物性研究に用いるとき問題となる場合がある。このような波長シフトの原因としては、主に (i) S—T 遷移に伴う T—T 吸収損失の時間的増大<sup>6)</sup>, (ii)  $S_0$  状態の inhomogeneous broadening<sup>7)</sup>, (iii) 再吸収損失<sup>10)</sup>, などの機構が考えられているが、いずれの機構が重要であるかはまだ明らかではないように思われる。

論文では、まず、著者らが製作した色素レーザーが、GaAs の共鳴ラマン散乱の測定に使用できるかどうかを検討する。次に第2節で、DTTC iodide の DMSO 溶液のけい光スペクトルを測定する。第3節では、通常発振時の発振スペクトルの濃度依存性を測定することにより、どのような波長域で発振が可能であるかを調べる。第4節では、共鳴ラマン散乱の測定に必要な波長選択発振をプリズムを用いて行ない、また、波長シフトの原因についても調べる。第5節では、波長シフトの原因を調べるために、色素レーザーのモードロック発振を行なう。このような一連の実験から、DTTC iodide 色素レーザーの発振波長域、波長選択発振の可能性、また波長シフトの原因について考察することにより、GaAs の共鳴ラマン散乱の測定のための光源としての妥当性を検討する。

## 2. 実験I: DTTC iodide のけい光スペクトル

### 2.1 実験装置

Fig. 2—1 に、W—ランプ励起によるけい光スペクトルの測定のための実験装置図を示す。暗箱内のW—ランプ光を20mm $\phi$ の穴を通して取り出し、フィルタ(6000~7000 $\text{\AA}$ で $T=60\%$ の干渉フィルタ)を通し、チョップで切り、レンズ $L_1$ ( $f=175\text{mm}$ )により色素セルに集光させる。色素セルは厚さ5mmであり、O—リングを40mm $\phi$ 、5mm厚の optical flat mirror ではさむことによって構成されている。色素溶液は、DTTC iodide の DMSO 溶液を  $10^{-4}\text{M/l}$  で用いている。セルは光軸に対し  $45^\circ$  程度に傾け、光軸に垂直

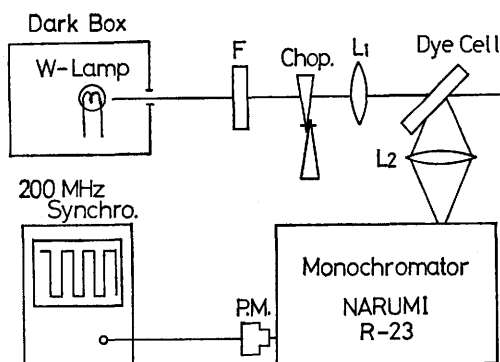


Fig. 2—1 Experimental setup for observing the fluorescence spectra from DTTC iodide in DMSO.

な方向に放出されるけい光を、レンズ  $L_2$ ( $f=35\text{mm}$ )により分光器の入射スリットに集光させた。分光器には、modified Ebert's type 1m grating monochromator (NARUMI; R—231) を用い、分解能は  $70\text{\AA}$  になるようにスリット幅を選んだ。分光されたけい光は、photomultiplier (P.M.) (HTV—7102, S—1, 負荷抵抗  $M\Omega$ ) で検知し、200 MHz synchroscope (岩通製, SS—6200) 上でその強度を測定した。

また、60nsec の半値幅をもつルビーレーザー光を励起光源としてけい光スペクトルを測定したが、全体の実験系は、チョップとレンズ $L_1$ を取るだけでほとんど同じである。ただ、この場合パルス光であるので、入射光を biplanar photo-diode (P.D.) (HTV—R 617, 負荷抵抗  $50\Omega$ ) でモニタし、分光したけい光とともに 33MHz2—Beam synchroscope (岩通製; DS—5305B) 上で観測し、その強度比を測定した。また、このとき、P.M. の負荷抵抗は  $50\Omega$  であり、分光器の分解能は  $4\text{\AA}$  になるようにスリット幅を調整した。

### 2.2 測定結果

Fig 2—2 に、DTTC iodide DMSO 溶液の吸収スペクトルと、 $10^{-4}\text{M/l}$ 、5 mm 厚の溶液のけい光スペクトルを示す。けい光スペクトルに対して、P. M. の分光感度に対する補正は行なっていない。吸収スペクトルは、自動分光光度計(日立製; ETS—3T)を用いて測定したものであり、縦軸はモル吸光係数  $\epsilon$  (molar extinction coefficient;  $\text{cm}^{-1}/\text{mole/liter}$ )を示す。また、けい光強度に対する縦軸は任

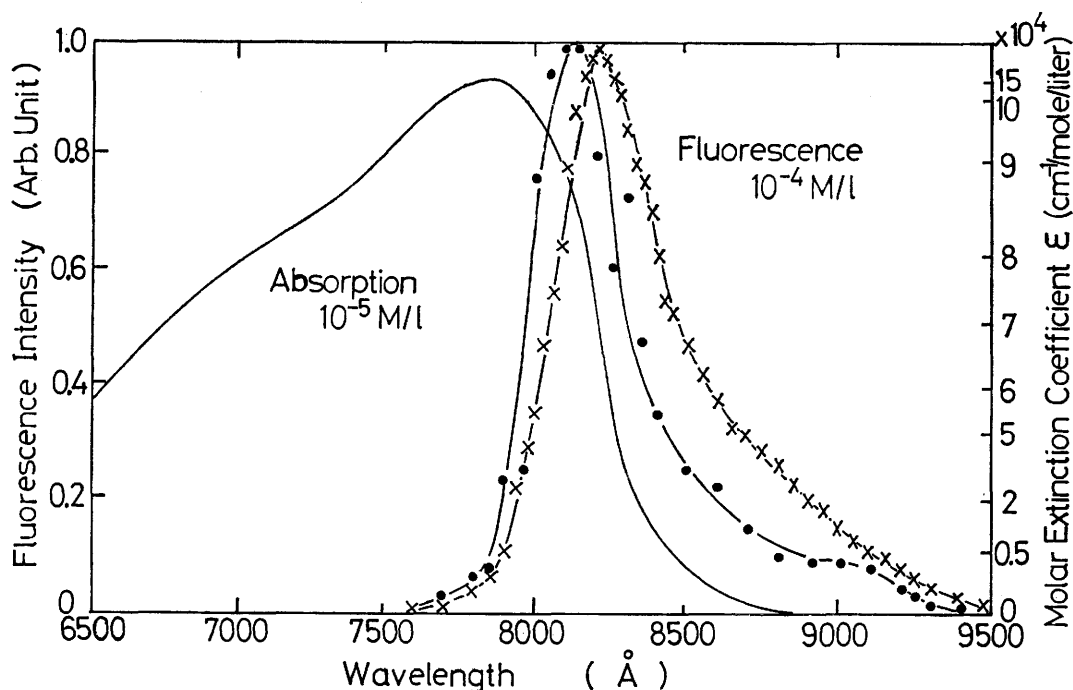


Fig.2—2 Absorption and fluorescence spectra of DTTC iodide in DMSO. Fluorescence spectra excited by ruby laser light (●) and W-lamp light (×).

意目盛にとってあり、各々のけい光強度に対し規格化してある。しかし、ルビーレーザー光励起とW—ランプ励起の場合、そのけい光の強度比は $10^{-4}$ 程度ある。

得られた吸収スペクトルは、吸収ピーク波長 $7800\text{\AA}$ 、半値幅約 $1500\text{\AA}$ である。また、けい光スペクトルは、W—ランプ励起の場合、けい光ピーク波長 $8200\text{\AA}$ 、半値幅約 $450\text{\AA}$ であり、また、ルビーレーザー光励起の場合は、それぞれ $8100\text{\AA}$ 、約 $350\text{\AA}$ となる。

### 2.3 検討・考察

得られた吸収スペクトルは、そのすそがかなり長波長側にまで伸びており、けい光スペクトルとの重なりが大きい。その結果、けい光に対してかなり大きな損失となることが考えられ、レーザー発振に対して、未励起分子による再吸収損失の効果が顕著に現われるものと考えられる。

W—ランプ励起とルビーレーザー光励起のけい光スペクトルを比較すると、そのピーク波長が $100\text{\AA}$ ほどずれているが、これは未励起分子の数の差による再吸収に起因するものと考えられる。すなわち、ルビーレーザー光励起の場合、その励起光強度はW—ランプに比べ

て非常に強いので未励起分子の数が相対的に少なく、そのため再吸収損失が特に短波長側で小さくなって、けい光スペクトルが短波長側へシフトしたものと考えられる。また、W—ランプ励起の場合、けい光スペクトルの半値幅はルビーレーザー光励起の場合よりも少し広がっているが、これは分光器の分解能が悪いために生じたためと思われる。

## 3. 実験Ⅱ：レーザー発振特性の濃度依存性

### 3.1 実験装置

Fig.3—1に、色素レーザー発振特性の測定のための実験装置図を示す。

著者らの製作した回転鏡Qスイッチにより発生した半値幅 $60\text{nsec}$ のジャイアントパルスルビーレーザー光をビームスプリッターで分け、一方を減衰器Aを通して、biplanar P.D. (HTV—R617, 負荷抵抗 $50\Omega$ )でモニタする。他方のビームは、フィルタ(東芝色ガラスフィルタ; V—R61)を通して、レンズL( $f=175\text{mm}$ )により色素セルを横方向から励起する。ここでフィルタは、Xe—フラッシュランプの紫外成分により色素が破壊されるのを防ぐために用いている。色素セルは

内径 20mm, 長さ25mm の円筒状のもので, 横に励起光を入射させるための窓が, ガラス板をシリコン接着剤でつけることにより作られている。共振器軸方向のガラスには, 表面での散乱損失を防ぐために 5 mm 厚の optical flat mirror が用いられており, O-リングを通してセルに圧着されている。色素試料は, DTTC iodide の DMSO 溶液を,  $10^{-4}\text{M/l}$  と  $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$  の 2 種の濃度にしたものである。

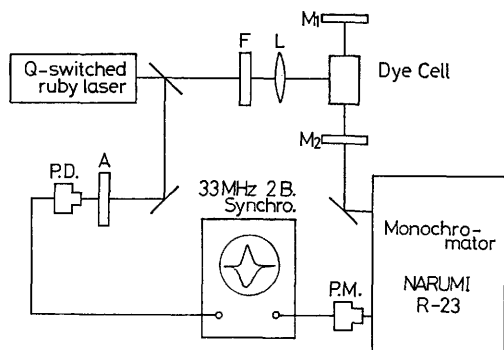


Fig. 3-1 Experimental setup for observing the concentration dependence of emission spectra of DTTC iodide in DMSO.

8000~9000Å で一定の反射率をもつ反射鏡  $M_1$  ( $R=100\%$ ),  $M_2$  ( $R=90 \pm 1\%$ ) により構成される共振器は, 長さが 200mm であり, 広帯域で一定の Q 値をもつ共振器を作る。発振した色素レーザー光は, ビームスプリッターでその一部を分光器(NARUMI; R-231)に入れ分光される。分光器に入れるとき, 各波長におけるレーザー光強度が大きく異なるので, P. M. の線形性を保つためにその大きさに応じて減衰器を入れた。分光器の分解能は  $7\text{Å}$  である。分光された色素レーザー光は, P. M. (HTV-7102, 負荷抵抗50Ω) により検出し, 33MHz 2-Beam synchroscope (岩通製; DS-5305B) によりモニタ光と同時に観測し, 2つの波形を写真にとった。

### 3.2 測定結果

Fig. 3-2 に, 励起ルビーレーザー光と発振した色素レーザー光の各波長に対するシンクロスコープ上でのトレース波形を示す。横軸は  $40\text{nsec/div}$  であり, 縦軸は任意目盛である。このときの溶液濃度は  $10^{-4}\text{M/l}$  である。図において, 上の波形は色素レーザー光, 下は励起ルビーレーザー光である。励起光のパルス幅は 60

DTTC iodide in DMSO ( $10^{-4}\text{M/l}$ , 90%)

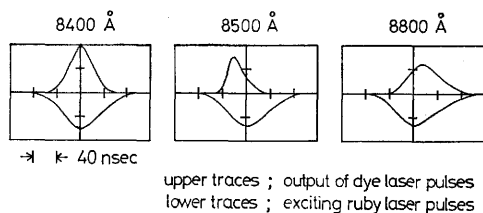


Fig. 3-2 Synchroscope traces of ruby laser pulse and dye laser pulse at a given wavelength.

nsec であり, 各 shot 毎にだいたい一定しているが, 強度については多少の変動 ( $\pm 20\%$  程度) を生じた。この図から, 励起光のピーク出力の位置からみた色素レーザー光のピーク出力を示す時間的な位置は, 各波長成分によって異なっていることがわかり, 一つの発振スペクトル内で時間的に波長シフトをするように思われる。著者らは, Bass 等<sup>7)</sup>と同様に, 励起光のピーク出力と分光した色素レーザー光のピーク出力の時間差をもって遅延時間と定義した。

Fig. 3-3 は, DTTC iodide レーザの発振スペクトルである。○印は  $10^{-4}\text{M/l}$ , ×印は  $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$  の試料の測定である。横軸は波長 (Å), 縦軸は出力強度 (任意目盛) を示す。励起光強度の多少の変動のために, 出力強度は励起光強度に対する比として計算しており, 1つの波長で10ポイント以上測定し, その平均値をプロットしてある。各々の発振スペクトルにおいて,  $10^{-4}\text{M/l}$  の溶液に対する中心波長は約8675Å 半値幅は約120Å であり, また,  $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$  の溶液に対する各々の値は, それぞれ約 8800Å, 約 70Å である。このように広いスペクトル幅で発振ができ, また溶液の濃度を変えることによりスペクトルを移動させることができた。これは濃度を高くすると, 未励起分子の数が多くなるので短波長側で再吸収損失が大きくなって, 長波長側へスペクトルが移動したものと思われる。また,  $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$  溶液のスペクトル幅が狭いのも, 同じ効果によるものと考えられる。

Fig. 3-4 は, 遅延時間の各波長における測定結果であり, 横軸に波長 (Å), 縦軸に遅延時間 (nsec) を示す。図の○印は  $10^{-4}\text{M/l}$ , ×印は  $5 \times 10^{-4}\text{M/l}$  に対する結果である。

本実験における測定誤差は, シンクロスコープ上の波形においてピークの位置をどこにするかという読み取り誤差などのために  $\pm 4\text{nsec}$  程度あるものと思われる。

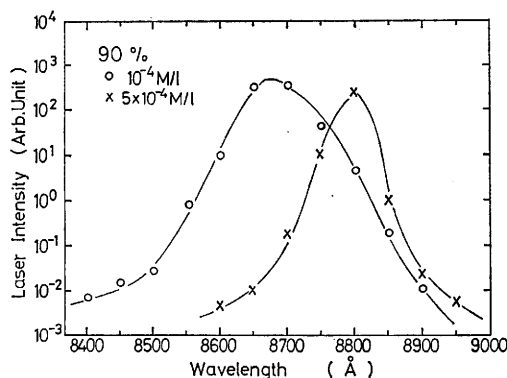


Fig. 3—3 Laser emission spectra of  $10^{-4}$  M/l and  $5 \times 10^{-4}$  M/l solutions of DTTC iodide in DMSO.

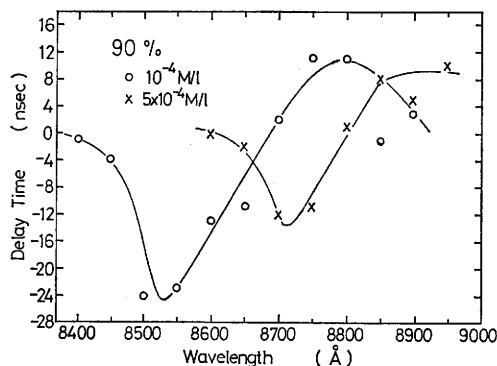


Fig. 3—4 Delay times for each wavelength component of the emission spectra shown in Fig. 3—3.

る。また、遅延時間零の位置は、励起光と色素レーザー光の光路差などのために 5 nsec 程度移動し、この図における 4.8 nsec のところが実際に遅延時間が零となる位置である。さらに各波長に対しプロットされたデータ点は、1つの波長で10ポイント以上測定し、その平均値をとったものであり、データにおけるばらつきは最大 $\pm 5$  nsec である。これらの点は、発振スペクトルの測定と同様、以後の実験についても同じであることをここで述べておく。

### 3.3 検討・考察

Qスイッチルビーレーザー光で DTTC iodide の DMSO 溶液を励起することにより、広いスペクトル幅でレーザー発振をすることができた。また濃度を変えるこ

とによってスペクトルを移動することもできたが、これは再吸収損失によるものと思われる。

ところで  $10^{-4}$  M/l 溶液の発振スペクトルにおいて、その出力ピーク波長 (約 8675 Å) は、従来の同種のデータ<sup>11)</sup> (約 8350 Å) よりもかなり長波長側に移動している。これは本実験での励起法が横方向励起法であり、セル内の一部の色素分子しか励起できないために未励起分子の数が多く、再吸収損失の効果が顕著に現われたものと考えられる。また、Q値の違いによるスペクトルの移動も考えられるが、この種の移動はせいぜい 200 Å 程度までである<sup>12, 18)</sup> と思われる。

遅延時間については、各波長成分がピーク出力を示す時間は各波長によって異なり、その成分の出力強度を考慮して色素レーザー光の時間的なパルスを各波長成分について描くと、Fig. 3—5 のようになる。

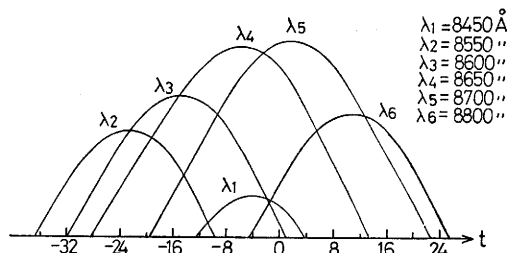


Fig. 3—5 Time-developments of laser pulse at a given wavelength of emission spectrum of a  $10^{-4}$  M/l solution of DTTC iodide in DMSO.

図に示されたように、各々の波長成分の出力が最大になる時間はそれぞれ異なり、発振スペクトル内で時間的に発振波長がシフトすることが理解される。しかし時間分解スペクトルは直接にはわからないので、実際にどのようにシフトするかは明らかではない。これを調べるには、Farmer 等<sup>9)</sup>が行なったように image-converter streak camera を用いれば容易であると考えられる。

また、濃度を高くした場合、遅延時間を示す曲線が全体に遅延時間の大きい方へシフトしているが、これは再吸収損失により相対的にゲインが小さいために時間的に遅れて発振を始めるためであると思われる、その出力強度も少し小さくなっている。しかし、出力鏡の反射率を変えて Q 値を変えた場合などに見られるように、遅延時間と出力強度の間には密接な相関関係はない<sup>18)</sup>。

## 4. 実験Ⅲ；波長選択発振

### 4.1 実験装置

Fig.4-1に、プリズムによる色素レーザの波長選択発振のための実験装置図を示す。実験装置および方法は、前節で述べたものとほとんど同じであり、ただ色素レーザ系だけが波長選択発振をさせるために異なっている。

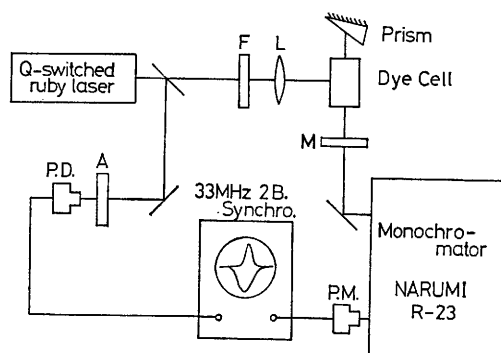


Fig.4-1 Experimental setup for observing the emission spectra of wavelength-selected DTTC iodide laser.

色素レーザ系は、前節の装置における100%反射鏡を、一面を金蒸着(7000~9000Åで $R=97\sim98\%$ )した30度プリズム(材料;BK-7,形状;20×34×40mm,高さ30mm,面精度; $\lambda/10$ ( $\lambda=5000\text{\AA}$ ),角度精度;1分以内)で置き換え、そのプリズムを回転させることにより波長選択を行なった。色素濃度は、最適な出力を与える濃度であることが予備実験で確認された $10^{-4}\text{M/l}$ 溶液を用いた。このようにしてプリズムのレーザ光軸に対する回転角(入射角)を、4つの値に固定して、それぞれの発振スペクトルと遅延時間を測定した。

### 4.2 測定結果

Fig.4-2に、波長選択発振をさせた場合のレーザ発振スペクトルを示す。横軸は波長(Å),縦軸はレーザ出力強度(任意目盛)であり、プリズムの4つの回転角に対するそれぞれの発振スペクトルを示す。この測定結果から、プリズムにより波長選択発振をさせることにより約50Åの半値幅で8500~8800Åにわたって、出力強度をほとんど変えずに波長選択発振をすることができたことがわかる。しかし、最も長波長側で波長選択をした場合、短波長側へスペクトルが広がっ

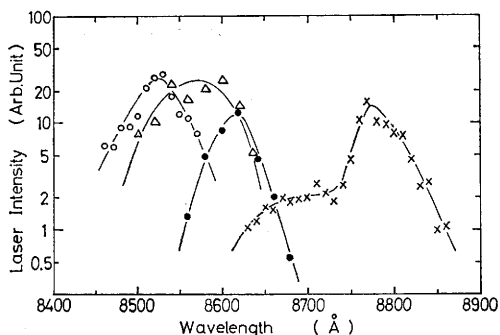


Fig.4-2 Wavelength-selected laser emission spectra.

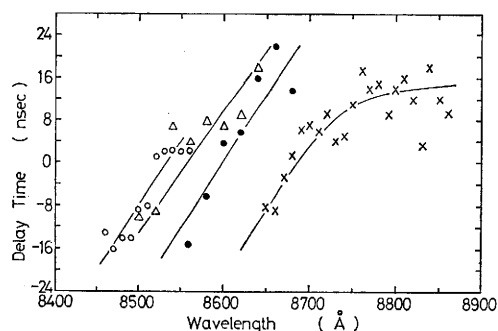


Fig.4-3 Delay times for each wavelength component of the emission spectra shown in Fig.4-2.

た。

Fig.4-3には、このように波長選択発振をさせた場合の、遅延時間の波長依存性の測定結果を示す。横軸は波長(Å),縦軸は遅延時間(nsec)である。この測定結果から、波長選択発振をさせた場合にも、その発振スペクトル内で長波長側へ波長シフトが生じ、そのシフトの割合が波長選択をしない場合とほとんど同じであることは注目すべきことである。また、その各々のスペクトルにおける波長シフトの割合は、波長域によってほとんど変化していない。

### 4.3 検討・考察

プリズムにより波長選択発振をさせることにより、約50Åの半値幅で、8500~8800Åの範囲で出力をほとんど変えずに、波長選択発振をすることができた。普通プリズムによる波長選択では、その分散が小さいためにせいぜい20Å程度にまでしか狭帯域にできないと言われている。たとえば Yamaguchi 等<sup>12)</sup>は、30度プリズムを用いて25Åの半値幅で波長選択発振をさせ

た。本実験に用いたプリズムは、その大きさやガラスの分散から推定すると、 $40\text{\AA}$ 程度の分解能をもつと考えられ、実験結果としては満足できるものである。また  $8800\text{\AA}$  付近で波長選択をしたスペクトルは、短波長側へスペクトルが広がっているが、Yamaguchi 等<sup>12)</sup>も同様の結果を得ている。これは、けい光スペクトルの長波長側で波長選択をする場合、利得が小さいためにセルの optical flat mirror と出力鏡あるいはプリズムの反射膜で構成される共振器により、利得の大きい短波長側でも発振するようになったためと思われる。このような効果をなくすには、色素セルをレーザ光軸に Brewster 角に入れて斜め方向から励起したり、あるいは出力鏡の反射率を下げる必要がある。

次に遅延時間については、各々の発振スペクトル内でその長波長側へのシフトの割合はほとんど一定であり、また、そのシフトの割合は通常発振をさせた場合と同じ割合である。このような結果は、 $T-T$  吸収損失による波長シフトを否定するように思われる。すなわち  $T_1$  準位の分布は、波長選択をする、しないにかかわらず一定であり、また、各波長によって  $T-T$  吸収係数は異なるはずであるから、各々のスペクトルにおける  $T-T$  吸収損失の大きさが異なり、波長シフトの割合も異なるはずである。また、 $S_0$  状態の inhomogeneous broadening の機構に対しても疑問が生ずる。すなわち波長選択をした各々のスペクトルにおいては、 $S_0$  状態の異なる振動準位にそれぞれ分布するために、各スペクトルにおいて吸収係数の増加の割合が異なり、波長シフトの割合も異なってくるように思われるからである。

## 5. 実験Ⅳ；モードロック発振

## 5.1 実験装置

Fig.5-1に、モードロック発振のための実験装置図を示す。Brewster 角に切ったルビーロッドを共振器内へ入れ、可飽和色素 (cryptocyanine の acetonitrile 溶液) により自己モードロックをかける。このときのレーザ光のパルス幅は、20~30psec 程度と推定される<sup>14)</sup>。ルビーレーザの共振器長  $L_1$  と色素レーザの共振器長  $L_2$  の間に、 $L_2 = L_1/n$  ( $n$ : 整数) の関係が成り立つように  $L_2$  を選ぶと、ルビーレーザにモードロックがかかったとき、gain modulation により、色素レーザもモードロックがかかることが知られている<sup>15,16)</sup>。本実験では  $L_1 = L_2 = 100\text{cm}$  にとり、ルビーレーザ光にモードロックがかかったとき、

色素レーザもモードロックがかかることが確認された。そこでルビーレーザ光を biplanar P.D. でモニタし, 100MHz synchroscope (岩通製; SS-112) でモードロックのかかり具合をみた。一方のルビーレーザ光は, フィルタ (V-R61) を通し, 色素セルに斜め方向から入射させることにより色素を励起する。色素セルは, 実験 I で用いたものと同じで, セル長 5 mm である。測定方法は前述の実験と同じであり, ただ分光器の分解能は  $4 \text{ \AA}$  である。

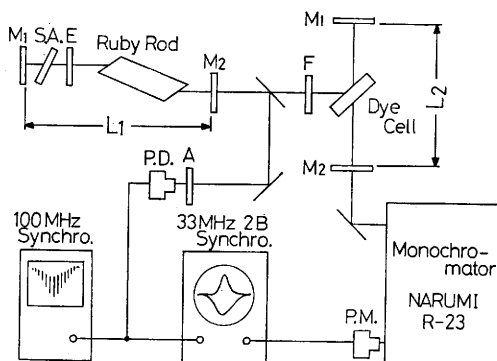


Fig.5—1 Experimental setup for observing the emission spectra of mode-locked and nonmode-locked DTTC iodide lasers.

次にモードロックをかけないときと比較するためにルビーレーザの共振器内へ5 mm厚の optical flat mirror を入れ、縦モードを不規則に発生させることによりモードロックがかからないようにした。このときモードロックがかからないことが、100MHz synchroscope を用いて確かめられた。また、モードロックがかかる、かからないにかかわらず、励起ルビーレーザ光の全体のパルス幅は90nsec 程度であり、各shot 毎に±10%程度の変動を生じた。しかし、出力についてはほとんど一定であったので、データ点としては、シンクロスコープ上の波形の写真から所定のパルス幅のものだけを選んだ。

## 5.2 測定結果

Fig.5-2に、モードロックをかけたとき(図の×印)と、モードロックをかけないとき(図の○印)の、色素レーザーの発振スペクトルを示す。横軸は波長(Å)、縦軸はレーザー出力強度(任意目盛)を表わす。使用した色素溶液濃度は $10^{-4}$ M/l、出力鏡は90%反射鏡を用いている。モードロックをかけた場合、発振ス

ベクトルの中心波長は約  $8210\text{\AA}$ 、半値幅は約  $80\text{\AA}$  であり、モードロックをかけない場合は、それぞれ約  $8220\text{\AA}$  と約  $80\text{\AA}$  である。この測定結果から、モードロックをかけたとき、モードロックをかけないときよりも短波長側において特に出力が増加し、かつそのスペクトルは少し短波長側へ移動することがわかる。

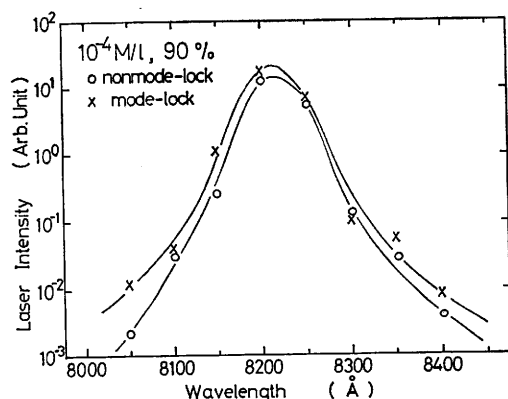


Fig. 5—2 Emission spectra of mode-locked and nonmode-locked DTTC iodide lasers.

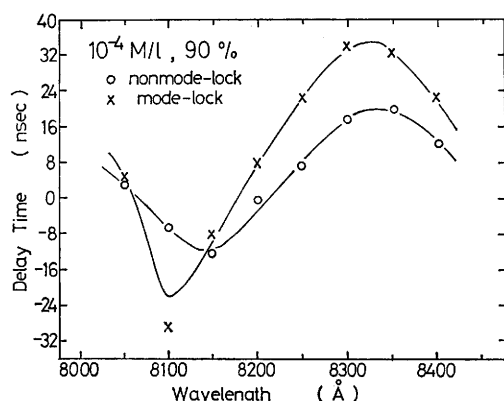


Fig. 5—3 Delay times for each wavelength component of the emission spectra shown in Fig. 5—2.

Fig. 5—3には、モードロックをかけたとき(図の×印)とモードロックをかけないとき(図の○印)の遅延時間の波長依存性を示す。横軸は波長( $\text{\AA}$ )、縦軸は遅延時間(nsec)を表わす。この測定結果からモードロックをかけたときのほうが時間的に早く、かつ短波長側で発振を始め、その長波長側へのシフトの割合はモードロックをかけない場合よりも小さくなる

ことがわかる。このような結果は、モードロックをかけた場合再吸収損失が小さくなり、励起効率が相対的によくなったために生じたものと思われる。

### 5.3 検討・考察

モードロックをかけた場合、短波長側で特に出力が増加し、かつ発振スペクトルは短波長側へ少々移動した。遅延時間についても発振開始波長は短波長側へ移動し、かつ時間的に早く発振を始めた。また長波長側へのシフトの割合は、モードロックをかけない場合よりも小さくなった。これらの一連の現象は、モードロックがかかったとき、再吸収損失の効果が小さくなったために生ずるものと思われる。すなわち  $L_1=L_2$  のとき、励起光パルスが色素を励起する時間と、その前のパルスによって放出された色素レーザーパルスがセルにもどってくる時間が、うまく同期する状態にある。このため色素レーザーパルスは、色素分子が励起されており、未励起分子の数が少ない状態のところを通過するために、再吸収を受けにくい。その結果、励起効率が上がり、相対的に利得が大きくなる。これは特に短波長側において著しい効果を生じ、短波長側で出力が増加し、発振開始波長は短波長側へ移動する。また、発振開始時間も早くなる。このようにモードロックをかけた場合、再吸収の効果が小さくなるということである程度説明できる。さらに、長波長側への波長シフトの割合が小さくなり、また、長波長成分が時間的に遅れて発振できることも、再吸収損失が小さく励起光パルスにかなり追従して発振するためであると思われる。

一方、 $S_0$  状態の inhomogeneous broadening による効果については、励起光パルスの間隔が約  $6.7\text{ nsec}$  ( $T_1=2L_1/C$ )<sup>14)</sup> もあり、その間に  $S_0$  状態はほぼ完全に熱平衡状態に達すると考えられるので、それによる波長シフトはほとんど生じないと考えられる。

## 6. 結 論

DTTC iodide の DMSO 溶液をQスイッチルビーレーザー光で励起することにより、レーザー発振を行なった。その発振スペクトルは、濃度、セル長、共振器のQ値などを変えることによって、 $8200\sim 8800\text{\AA}$  まで変化した。また、その発振スペクトルは時間的に波長シフトをすることを観測し、長波長側へのシフトは主に再吸収損失によるものであることがわかった。その結果、どんなに発振スペクトルを狭帯域化しても、その



発振波長域に吸収が存在する限り波長シフトが生ずるものと考えられ、実際にプリズムで波長選択をした場合にも生ずることが確かめられた。

また、プリズムで波長選択を行なうことにより、8500~8800Åにわたり、50Åの半値幅で出力をほとんど変えずに波長選択発振をすることができた。さらに濃度、セル長、共振器のQ値を変えることにより、8200~8800Åまで波長選択領域を拡げることができると思われる。本実験の研究目的であるGaAsの共鳴ラマン散乱の測定のための光源としては、このような波長域で発振すれば充分であると考えられる。しかし50Åの半値幅での波長選択では、共鳴過程を詳しく調べることができないので、さらに、回析格子などを用いて波長選択をする必要があると思われる。また、このようなときにも波長シフトを除去することはできないと考えられるが、そのシフトの割合は一定であるので、ある程度の補正は可能である。

## 謝 辞

色素溶液の吸収スペクトル測定には、本学科第三講座の松本教授、中川助教授の御協力を得ました。またレーザ発振の実験を遂行するにあたり、本講座卒業研究生の松本幸三、高間清和の両君の協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) P. P. Sorokin and J. R. Lankard;  
"Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloroaluminum Phthalocyanine," IBM J. of Res. and Dev. 10 (1966) 162.
- 2) P. P. Sorokin and J. R. Lankard;  
"Flashlamp Excitation of Organic Dye Lasers; A Short Communication," IBM J. of Res. and Dev. 11 (1967) 148.
- 3) P. P. Sorokin, J. R. Lankard, V. L. Moruzzi, and E. C. Hammond;  
"Flashlamp-pumped Organic-Dye Lasers," J. of Chem. Phys. 48 (1968) 4726.
- 4) O. G. Peterson, S. A. Tuccio, and B. B. Snively;  
"CW Operation of an Organic Dye Solution Laser," Appl. Phys. Lett. 17 (1970) 245.
- 5) 櫛田, 岡 ; 「波長可変レーザによる半導体の共鳴ラマン散乱」応用物理 41 (1972) 405.  
島津, 田久保, 吉井 ; 「色素レーザを利用した原子吸光分析」応用物理 42 (1973) 1234. など。
- 6) G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, and M. R. Kagan;  
"Time-Resolved Stimulated Emission Spectra of an Organic Dye Laser," Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 136.
- 7) M. Bass and J. I. Steinfeld;  
"Wavelength Dependent Time Development of the Intensity of Dye Solution Lasers," IEEE J. of Quant. Electron. QE-4 (1968) 53.
- 8) G. Magyar;  
"Frequency Shift in a Mode-Selected Dye Laser," Opt. Commun. 6 (1972) 388.
- 9) 津田, 高間, 小林, 北島, 岩沢 ; 「DTTC 色素レーザの過渡動作特性」応物学会北陸支部講演会 (1974)
- 10) 津田 ; 「DTTC 色素レーザの発振特性に関する研究」昭和49年度福井大学修士論文
- 11) G. I. Farmer, B. G. Huth, L. M. Taylor, and M. R. Kagan ;  
"Concentration and Dye Length Dependence of Organic Dye Laser Spectra," Appl. Opt. 8 (1969) 363.
- 12) G. Yamaguchi, S. Murakawa, and C. Yamanaka;  
"Organic Dye Solution Lasers," Tech. Rep. of Osaka Univ. 8 (1968) 425.
- 13) 津田, 高間, 北島, 岩沢 ; 「DTTC iodide 色素レーザ発振の波長依存性」, 第35回応用物理学会 (1974)
- 14) 佐藤 ; 「自己モード同期ガラスレーザによるピコ秒光パルスの発生とその測定」昭和49年度, 福井大学修士論文
- 15) W. H. Glenn, M. J. Brienza, and A. J. DeMaria ;  
"Mode-Locking of an Organic Dye Laser," Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 54.
- 16) D. J. Bradley and A. J. F. Durrant;  
"Generation of Ultrashort Dye Laser Pulses by Mode-Locking," Phys. Lett. 27A (1968) 73.